

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-117890

⑬ Int. Cl. 5

B 41 M 5/30

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月2日

6956-2H

B 41 M

5/18

108

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭63-272014

⑰ 出 願 昭63(1988)10月28日

⑱ 発明者 丸山 勝次 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 発明者 久保 敬司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑳ 出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉑ 代理人 弁理士 佐田 守雄 外1名

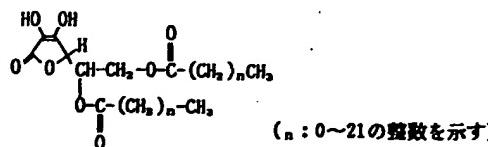
## 明細書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 感熱発色剤として無色又は淡色のロイコ染料と、加熱によってロイコ染料を発色せしめる顔色剤とを含有する感熱記録材料において、顔色剤として下記一般式で示される5, 6-ジ-O-アシルアスコルビン酸もしくはエリソルビン酸誘導体を少くとも一種以上含有することを特徴とする感熱記録材料。



## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は発色剤としてロイコ染料を用い、熱印加時発色せしめる顔色剤を用いた感熱記録材

料に関する。

## 〔従来技術〕

ロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料は広く知られている(例えば、特開昭48-30437号、特開昭48-51644号、特公昭51-5947号)。このような記録材料においては、近年社会の発展と共に、記録の高速化及び用途の多用化により、特に有機溶媒及び可塑剤に対する高信頼性の要求が高まっている。このため、これに対応し得る記録材料の開発が強く望まれている。そこで、このような観点から高速化のために各種の増感剤や、低融点顔色剤及び高信頼性のための水溶性高分子によるオーバー・コート法など(例えば実公昭58-9909号)、種々の方法が提案されている。しかし、短時間のパルスで、微少な熱量しか供給されない高速記録において高信頼性の記録画像は未だ不充分で、一長一短があり、実用的には未だ満足し得るものではない。

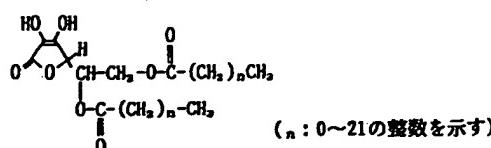
第1表

## 〔目的〕

本発明の目的は、得られた記録画像の堅牢性とくに有機溶媒、可塑剤による変色、消色に対する安定性にすぐれ、かつ、高速記録特性のすぐれた新規な感熱記録材料を提供する点にある。

## 〔構成〕

本発明は、感熱発色剤として無色又は淡色のロイコ染料と、加熱によってロイコ染料を発色せしめる顔色剤とを含有する感熱記録材料において、顔色剤として下記一般式で示される5,6-ジ-O-アシルアスコルビン酸もしくはエリソルビン酸誘導体を少くとも一種以上含有することを特徴とするものである。



前記顔色剤の例を第1表に示す。

ピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～マレイン酸共重合体、塩化ビニル～アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン～塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン～アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート～メタクリレート共重合体、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。とくに、分散系ではポリビニルアルコール、溶剤に溶解して使用する場合は塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体が好適である。又感熱記録層中には、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、タルクなどの充填剤や界面活性剤などを添加することができる。

n	名称	mp(℃)
0	アセチル	156-57
1	プロピオニル	149-50
7	オクタノイル	64-65
13	ミリストイル	80-81
15	パルミトイyl	85-86
17	ステアリル	83-85
21	ドコサノイル	85-87

本発明におけるロイコ染料と顔色剤の使用割合は通常重量比で1:0.5~2、好ましくは1:1~1.7である。

接着剤としては、通常この分野で使用されているものならなんでも使用できる。その例としては、でん粉、メチル又はエチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン、ポリビニル

本発明の感熱記録材料は紙、プラスチックフィルム、合成紙等の支持体上にロイコ染料、本発明の顔色剤、バインダー所望により各種の添加剤を加え、水を用いた分散液もしくはメチルアルコール、エチルアルコール、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン等の溶剤に溶解または分散させ、これを支持体上に塗布・乾燥して製造することができる。感熱記録層の塗付量は、0.5~5g/m<sup>2</sup>好ましくは2~4g/m<sup>2</sup>が用いられる。

使用できるロイコ染料としては、従来より感圧紙や感熱紙に対して用いられてきたものはいずれも適用出来、例えばトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロビラン系のものが好ましく適用される。これらのロイコ染料の具体例を以下に示す。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-ジェチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジェチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジェチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン

3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチ

3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン

ベンゾイルロイコメチレンブルー

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリオスピラン

6'-プロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリオスピラン

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド

ル-7-アニリノフルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-(N-(3'-トリフルオロメチルフェニル)アミノ)-6-ジェチルアミノフルオラン

2-(3,6-ビス(ジェチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)

3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジェチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド

#### 【実施例】

##### 実施例1

###### (1)(A液)

・3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 15重量部

・ヒドロキシエチルセルローズの10%水溶液 20 "

・水 65 "

###### (B液)

・5,6-ジ-O-ドコサノイルアスコルビン酸 25 "

・炭酸カルシウム 10 "

・メチルセルローズの5%水溶液 20 "

上記A液、B液を夫々充分に分散して混合し、感熱発色層液を調製し、秤量50g/m<sup>2</sup>の上質紙にワイヤーバーで塗布量が3~4g/m<sup>2</sup>となるよう塗布して感熱記録シート(A)を作成した。

実施例1(B液)の5,6-ジ-O-ドコサノイ

ルアスコルビン酸の代りに

- (2) 5,6-ジ-0-ミリストイルアスコルビン酸  
… (B液)
- (3) 5,6-ジ-0-パルミトイールアスコルビン酸  
… (C液)
- (4) 5,6-ジ-0-ステアリルアスコルビン酸  
… (D液)

を用いた以外は前記と同様の方法により感熱記録シート(B),(C),(D)をそれぞれ作成した。

#### 比較例

実施例(1)(B液)の5,6-ジ-0-ドコサノイルアスコルビン酸を削除してビスフェノールA 35部を使用したE液を使用する以外は実施例1と同様にして感熱記録シート(E)を作成した。

以上のようにして得た各々の感熱記録シートをG-3ファクシミリ装置(リファックス3300機リコー)で高速印字を行い耐可塑剤、耐油性のテストを行なって画像濃度をマクベス濃度計RD-514で測定した結果を第2表に示す。

第2表

感熱記録シート	耐可塑剤性 (24時間) (24時間) (24時間)				耐油性 (24時間) (24時間) (24時間)				(画像が消色)	(画像が消色)
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)		
感熱記録シート(A)	1.20	△	△	△	△	△	△	△	×	×
感熱記録シート(B)	1.26	△	△	△	△	△	△	△	×	×
感熱記録シート(C)	1.22									
感熱記録シート(D)	1.23									
感熱記録シート(E)	1.01									

○殆んど変化なし

△やや変化あり

△

×変化あり

ストが劣化することがない。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人弁理士 佐田守雄外1名



#### 実施例2

・3-N,N-ジエチルアミノ -7-クロロフルオラン	3重量部
・5,6-ジ-0-ステアリル アスコルビン酸	7
・酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体	15

をテトラヒドロフラン80部に溶解して感熱発色液を調製し厚さ25μのポリエステルフィルム上にワイヤーバーを用いて塗布量2.5~3.0g/m<sup>2</sup>となるようにして白色の感熱記録フィルムを得た。この感熱記録フィルムをサーマルヘッドを用いて105°Cで印字したところ鮮明な赤色画像を得た。マクベス濃度計RD-514で測定して0.68の像濃度を示した。

#### 〔効 果〕

- (1) 特に微少なエネルギーの熱応答に優れ、得られた記録画像は有機溶媒、可塑剤、油など耐可塑剤性及び耐油性に優れている。
- (2) 得られた記録画像は経時保管しても画像濃度が低下することなく画像コントラ